

3



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 13 765 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 B 37/06
A 23 L 1/308
A 23 C 9/154
// A23L 1/06,1/0524

⑳ Aktenzeichen: P 40 13 765.1
㉑ Anmeldetag: 28. 4. 90
㉒ Offenlegungstag: 31. 10. 91

DE 40 13 765 A 1

㉑1 Anmelder:
Amino GmbH, 3334 Frellstedt, DE

㉑4 Vertreter:
Döring, R., Dr.-Ing., 3300 Braunschweig; Fricke, J.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 8000 München; Einsel, M.,
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 3300 Braunschweig

㉑2 Erfinder:
Steinmetzer, Walter, 3334 Söplingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von amidierten Pektinen

⑤7 Bei einem Verfahren zur Herstellung von amidierten Pektinen aus getrockneten pflanzlichen Rückständen werden die Rückstände zunächst mit gasförmigem Ammoniak behandelt und anschließend die amidierten Pektine aus den pflanzlichen Rückständen extrahiert. Dieses Verfahren eignet sich auch für Zuckerrübenschnitzel und andere pflanzliche Rückstände mit Protopektinen mit einem hohen Anteil niedrigveresterter Pektine.

DE 40 13 765 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von amidierten Pektinen aus getrockneten pflanzlichen Rückständen.

Pektine sind chemisch partielle Methylester der Polygalacturonsäure. Je nach Veresterungsgrad unterscheidet man zwischen hochveresterten (HV) Pektinen und niedrigveresterten (NV) Pektinen. Als Grenzwert zwischen den HV- und NV-Pektinen wurde ein Methoxylgruppengehalt von 7%, entsprechend einem Veresterungsgrad von ca. 43%, festgelegt. Die HV- und NV-Pektine unterscheiden sich auch in ihrem Gelierungsverhalten. Während die HV-Pektine mit relativ hohen Zuckerkonzentrationen und Säuren Gele bilden, gelieren die NV-Pektine mit geringeren Zuckerkonzentrationen in Anwesenheit von polyvalenten Kationen, z. B. Kalzium-Ionen.

Neben dem Veresterungsgrad sind für die Geliereigenschaft von NV-Pektinen noch andere Faktoren maßgebend; dazu gehören das Molekulargewicht des Pektins, die Menge und Art der Begleitstoffe, z. B. die neutralen Polysaccharide, Arabin und Galactan. Eine starke Beeinflussung der Gelierfähigkeit von Pektinen wird durch Substitution in der Carboxylgruppe oder den sekundären OH-Gruppen der Polygalacturonsäure erzielt. Eine Substitution in der Carboxylgruppe kann man durch eine Ammonolyse von HV-Pektinen erzielen. Trockene HV-Pektine werden mit Ammoniakgas, flüssigem Ammoniak oder Ammoniak in alkoholischer Lösung umgesetzt und ein Teil der Methoxylgruppen durch die Amidgruppe substituiert.

Für die Herstellung von Pektinen werden üblicherweise getrocknete Apfeltrester und Rückstände aus der Verarbeitung von Zitrusfrüchten eingesetzt, vgl. W. Pilnik, P. Zwicker "PEKTINE", in: GORDIAN Vol. 70 (1970), 202, 203 rechte Spalte. Zuckerrübenschnitzel und Birnentrester eignen sich dagegen nach der bisherigen Auffassung nicht zur Pektinengewinnung, da der Gehalt dieser Pektine an Acetylgruppen sie zur Gelierung ungeeignet macht, vgl. a. a. O. Ähnliche Vorbehalte gelten gegenüber Fruchtständen von Sonnenblumen.

Die Geliereigenschaft von Pektinen wird nämlich durch eine weitere Gruppe, die Acetylgruppe, stark beeinflusst. Die Protopektine, also die in den Pflanzen vorkommenden Gesamtheiten aller Pektine, sind bei der Zuckerrübe an den sekundären Hydroxylgruppen der Polygalacturonsäure teilweise mit Essigsäure verestert. Diese Acetylgruppen behindern den Gelierungsvorgang.

Nach den derzeitigen Vorstellungen werden während der Gelierung Haftgruppen zwischen den sekundären OH-Gruppen der Polygalacturonsäure-Makromoleküle ausgebildet. Durch Einführung von Acetylgruppen werden diese Haftstellen sterisch blockiert. Obwohl die Zuckerrübenschnitzel ca. 20% Protopektion mit hohem Molekulargewicht enthalten, sind die Rübenschnitzel daher nach dem derzeitigen technischen Stand für die Gewinnung hochwertiger Pektine nicht geeignet, da das Protopektin zuviel Acetylgruppen bei einem geringen Veresterungsgrad enthält. Als zusätzliche Schwierigkeiten sind noch die starke Bindung des Protopektins in der Zelle und die stärkeren Verunreinigungen durch Ballaststoffe zu erwähnen.

Es besteht jedoch ein steigender Bedarf für NV-Pektine für die Herstellung zuckerarmer Konfitüren für Diabetiker oder kalorienarmer Nahrungsmittel. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ist die Herstel-

lung von Milchgelen, da der natürliche Kalziumgehalt der Milch eine Gelbildung mit NV-Pektinen ermöglicht. Des weiteren werden eine ganze Reihe von Spezialgelen mit NV-Pektinen hergestellt, z. B. gelierte Bouillon, Aspik, gelierte Desserts, Dessertfrüchte, Schaumspeisen und Gelee-Artikel. Für diese verschiedenen Anwendungsgebiete werden NV-Pektine mit verschiedenen Geliereigenschaften, z. B. unterschiedlichen Geliergeschwindigkeiten und Gelstärken, benötigt.

Verschiedene Versuche sind daher zum Isolieren der gewünschten Pektine aus den Rohmaterialien vorgenommen worden.

Es ist beispielsweise vorgeschlagen worden (W. Bock und D. Lange, "Zur Gewinnung von niederverestertem Pektin aus technischen Apfelpektinextrakten mit Ammoniak", in: Nahrung, Vol. 7, 1963, 71) niederveresterte Pektine aus Apfeltrockentrestern dadurch zu gewinnen, daß eine partielle Entesterung des Protopektins im flüssigkeitsarmen Zustand mit Salzsäure oder eine teilweise Verseifung der Pektinextrakte mit Ammoniak erfolgen soll. Eine Reaktion von Pektinen mit Ammoniak hat auch bereits W. A. Mitchell "Ammoniated Pectins", in: FOOD TECHNOLOGY, Vol. 4 (1950, 135) vorgeschlagen. Isoliertes trockenes Pektin wird dabei Ammoniakgas unter Druck ausgesetzt.

Einen Vorschlag zur Weiterverarbeitung von mit Ammoniak behandeltem Pektin gibt auch die US-PS 23 80 739.

Bei den bisher bekannten Verfahren müssen dazu zunächst die Pflanzenrückstände, beispielsweise die Zuckerrübenschnitzel, mit Säure aufgeschlossen und das extrahierte Pektin aus diesen Lösungen durch Zusatz polyvalenter Kationen oder durch Zusatz von Alkohol gefällt und anschließend gewaschen und getrocknet werden. Da bei höheren Temperaturen die Glycosidbindung in der Polygalacturonsäure gespalten wird, sind Aufschlußzeiten von 30 Stunden bei 40–50°C erforderlich, um die Acetylgruppen weitgehend zu entfernen. Aus den extrahierten Lösungen müssen diese Pektine mit polyvalenten Kationen, z. B. Aluminium oder Kalzium, gefällt werden. Die polyvalenten Kationen werden dann durch eine Wäsche mit Alkohol und Säure aus dem Roh-Pektin entfernt. Man erhält auf diesem Wege ein Pektin schlechter Qualität, welches z. B. mit Milch kein festes Gel bildet.

Bei einem alkalischen Aufschluß mit Natronlauge verläuft die Entacetylierung und Entmethylierung bedeutend rascher. Die Glycosidbindungen werden bei der notwendigen höheren Alkalikonzentration jedoch stark angegriffen und man erhält Pektatlösungen mit niedrigem Molekulargewicht. Diese Pektatlösungen gelieren mit Milch sehr rasch und ergeben körnige Gele, die in dieser Form meist unerwünscht sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von amidierten Pektinen aus getrockneten pflanzlichen Rückständen vorzuschlagen, das zu brauchbaren amidierten Pektinen führt und zwar auch aus pflanzlichen Rückständen wie Zuckerrübenschnitzeln, die bisher dazu nicht verwendet werden konnten.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die getrockneten pflanzlichen Rückstände zunächst mit gasförmigen Ammoniak behandelt und anschließend die amidierten Pektine aus den pflanzlichen Rückständen extrahiert werden.

Anstelle einer Behandlung von bereits extrahierten, trockenen, hochveresterten Pektinen mit Ammoniakgas werden nunmehr die pflanzlichen Rückstände unmittelbar mit Ammoniakgas in Verbindung gebracht, wobei

erst anschließend eine Extraktion stattfindet.

Diese Umkehrung der Behandlungsreihenfolge führt überraschend zur Lösung des Problems. Experimentell wurde gefunden, daß man das Protopektin beispielsweise der Zuckerrübe durch Behandlung mit gasförmigem Ammoniak direkt amidieren kann.

Diese Behandlung findet bevorzugt etwa bei Zimmertemperatur statt. Zuckerrübenschnitzel haben sich dabei als besonders geeignet erwiesen.

Durch Einhaltung bestimmter Reaktionszeiten kann dabei der Amidierungsgrad und der Veresterungsgrad in gewünschter Weise eingestellt werden. Bei dieser Amidierung findet bereits eine teilweise Entacetylierung des Protopektins statt.

Da chemisch gesehen mehrere der gewünschten Vorgänge bereits gleichzeitig ablaufen, wird auch die Gesamtbehandlungszeit deutlich verkürzt.

Grundsätzlich kann das Verfahren auf alle getrockneten Rückstände von Pflanzen angewendet werden. Besonders interessant ist es jedoch bei der Verarbeitung von pflanzlichem Material, dessen Protopektin Acetylgruppen enthält, so daß es bisher für die Pektingewinnung schlecht geeignet war.

Die Amidierung wird so durchgeführt, daß in einem mit Trockenschnitzeln gefüllten Reaktionsbehälter gasförmiges Ammoniak bei Raumtemperatur eingeleitet wird. Hierbei findet eine Ammonolyse statt, d. h. die Methoxylgruppen des Protopektins werden unter Einführung der Amidgruppe abgespalten. Aus den Acetylgruppen entsteht unter Rückbildung der sekundären Hydroxylgruppen Ammoniumacetat.

Vorteilhaft werden die Schnitzel in einem Reaktionsraum durch eine Ammoniakatmosphäre hindurchgeführt und Kontaktzeiten zwischen Schnitzel und Ammoniakgas von 30 Minuten bis 10 Stunden, je nach dem gewünschten Amidierungsgrad, eingestellt.

Dabei haben sich Kontaktzeiten insbesondere zwischen 30 und 90 Minuten als besonders geeignet herausgestellt. Die gewünschten Amidierungsprozesse sind zu diesem Zeitpunkt bereits sehr weit fortgeschritten, so daß eine weitere Behandlungszeit nicht mehr erforderlich scheint.

Bei der Amidierung werden von 100 kg Trockenschnitzeln (Zuckerrüben) 5 bis 8 kg Ammoniak aufgenommen, das allerdings nicht vollständig zur Amidierung der Pektine dient, sondern auch zu anderen Reaktionen mit weiteren Bestandteilen der Trockenschnitzel ausführt. Die amidierten Schnitzel können direkt durch Behandlung mit der 10fachen Wassermenge bei 40 bis 60°C und 4 bis 10 Stunden Reaktionszeit extrahiert werden.

Da bei dem Aufschluß in ammoniakalischer Lösung die restlichen Acetylgruppen nur langsam abgespalten werden, erwies es sich als vorteilhaft, den Aufschluß mit einer 0,05 bis 0,1%-igen Natronlauge durchzuführen.

Bei diesen geringen Natronlaugekonzentrationen werden die Acetylgruppen mit ausreichender Geschwindigkeit abgespalten, ohne daß eine nennenswerte Verseifung der Amidgruppen auftritt.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist die einfache Abtrennung des Amidpektines aus den Lösungen. Es stellte sich heraus, daß aus den konzentrierten extrahierten Lösungen durch einfaches Ansäuern auf pH 2,0 das Amidpektin ausgefällt und abgetrennt werden kann. Dieses Ergebnis war besonders bei den niedrigamidierten Pektinen mit einem Veresterungsgrad von ca. 40% nicht vorherzusehen, da die Pektine aus dem sauren Aufschluß der Rübenschnitzel bei gleichem Vereste-

nungsgrad mit Säure nicht fällbar sind. Nach dem Waschen mit Wasser wird die amidierte pektinige Säure in verdünnter Natronlauge bei pH 7,0 gelöst und diese Pektatlösung wird konzentriert und getrocknet.

Die nach vorliegender Erfindung aus Zuckerrübenschnitzel gewonnenen Amidpektine weisen je nach Amidierungsgrad verschiedene Geliereigenschaften auf. Niedrigamidierete Pektine mit einem Amidierungsgrad von 10 bis 20% geben mit Milch feste homogene Gele mit einer mittleren Geliergeschwindigkeit. Bei höheren Amidierungsgraden nimmt die Empfindlichkeit gegenüber Kalzium-Ionen ab, d. h. die Gele mit Milch werden weicher. Umgekehrt nimmt die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff-Ionen mit steigendem Amidierungsgrad zu. So geben Amidpektine mit einem Amidierungsgrad von 60% bereits beim Einstellen der Pektinatlösung auf pH 4,0 feste Gele. Durch die variablen Geliereigenschaften in Abhängigkeit vom Amidierungsgrad kann bei diesem Verfahren das Pektin dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt werden.

Bei der erfindungsgemäßen Amidierung und Extraktion des Pektins werden neben dem Pektin noch andere wasserlösliche Verunreinigungen entfernt, so daß man sehr reine Zellulose und hemizellulosehaltige Rückstände erhält. Die gewaschenen Extraktionsrückstände werden mit organischen oder anorganischen Säuren neutralisiert, getrocknet und vermahlen. Die so aufbereiteten Extraktionsrückstände können vorteilhaft als Ballast- oder Füllstoffe bei der Herstellung kalorienreduzierter Nahrungsmittel und diätetischer Produkte verwendet werden.

Bei einem Anwendungsbeispiel werden 100 g Zuckerrübentrockenschnitzel in ein Glasrohr gefüllt, welches am unteren Ende mit einer Siebplatte verschlossen ist. Zur Kontrolle des Gasstromes und zur Verhinderung des Luftaustausches wird das Glasrohr oben mit einer Waschflasche verbunden, welche 25%iges Ammoniakwasser enthält.

In das untere Ende der Säule wird ein langsamer Gasstrom von Ammoniak in einer Zeit von 4 bis 5 Minuten eingeleitet. Anschließend wird der Gasstrom abgestellt und die Trockenschnitzel werden 40 Minuten in der Ammoniakatmosphäre belassen. Die amidierten Schnitzel werden dann in 1 500 ml 0,05%iger Natronlauge bei 45°C 8 Stunden aufgeschlossen, abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat und Waschwasser wird durch Zusatz von Salzsäure auf pH 7,0 eingestellt. Falls erforderlich, können durch Zusatz von Enzymen unerwünschte Begleitstoffe hydrolysiert werden.

Nach der Abtrennung ausgeflockter Verunreinigungen wird diese Lösung konzentriert. Aus der konzentrierten Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure bei pH 2,9 die amidierte pektinige Säure ausgefällt.

Durch Waschen mit Wasser unter Zusatz von Oxydationsmitteln wird diese pektinige Säure weiter gereinigt und entfärbt. Nach dem Abzentrifugieren erhält man durch Auflösen in verdünnter Natronlauge bei pH 7,0 eine Pektatlösung, welche weiter konzentriert und getrocknet wird.

Aus 100 g Trockenschnitzeln werden auf diese Weise 8 bis 10 g Amidpektin, berechnet als Polygalacturonsäure, erhalten. Einer 1%igen Lösung dieses Amidpektines ergibt mit Milch ein festes homogenes Gel.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von amidierten Pektinen aus getrockneten pflanzlichen Rückständen,

dadurch gekennzeichnet, daß die getrockneten pflanzlichen Rückstände zunächst mit gasförmigem Ammoniak behandelt und anschließend die amidierten Pektine aus den pflanzlichen Rückständen extrahiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als getrocknete pflanzliche Rückstände Zuckerrübenschnitzel verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit gasförmigem Ammoniak bei Zimmertemperatur stattfindet.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die getrockneten pflanzlichen Rückstände in einem Reaktionsturm durch eine Ammoniakatmosphäre hindurchgeführt werden.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktzeiten zwischen den getrockneten pflanzlichen Rückständen und dem Ammoniakgas zwischen 30 Minuten und 10 Stunden, insbesondere zwischen 30 und 90 Minuten, liegen.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Variierbarkeit der Reaktionsbedingungen und Reaktionszeiten vorgesehen wird, die zu Pektinen mit verschiedenem Amidierungsgrad und Veresterungsgrad führt.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die amidierten Pektine aus den pflanzlichen Rückständen mit Wasser oder stark verdünnter Natronlauge extrahiert werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die amidierten Pektine aus den konzentrierten Extrakten durch Zusatz von Säure gefällt und weiter gereinigt werden.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die pflanzlichen Rückstände nach der Extraktion des Pektins gewaschen, neutralisiert und zu diätetischen Ballast- oder Füllstoffen verarbeitet werden.



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 40 13 765 C 2

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 B 37/06

②① Aktenzeichen: P 40 13 765.1-43
②② Anmeldetag: 28. 4. 90
④③ Offenlegungstag: 31. 10. 91
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 27. 2. 92

DE 40 13 765 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Amino GmbH, 3334 Frellstedt, DE

⑦④ Vertreter:
Döring, R., Dr.-Ing., 3300 Braunschweig; Fricke, J.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 8000 München; Einsel, M.,
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 3300 Braunschweig

⑥② Teil in: P 40 42 405.7

⑦② Erfinder:
Steinmetzer, Walter, 3334 Söppingen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 23 80 739
Gordian, 1970, 70, S. 202/203;
Nahrung, 1963, 7, S. 71-78, Food Technology, 1950, 4,
S. 135-138;

⑤④ Verfahren zur Herstellung von amidierten Pektinen aus getrockneten pflanzlichen Rückständen

DE 40 13 765 C 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von amidierten Pektinen aus getrockneten pflanzlichen Rückständen.

Pektine sind chemisch partielle Methylester der Polygalacturonsäure. Je nach Veresterungsgrad unterscheidet man zwischen hochveresterten (HV) Pektinen und niedrigveresterten (NV) Pektinen. Als Grenzwert zwischen den HV- und NV-Pektinen wurde ein Methoxylgruppengehalt von 7%, entsprechend einem Veresterungsgrad von ca. 43%, festgelegt. Die HV- und NV-Pektine unterscheiden sich auch in ihrem Gelierungsverhalten. Während die HV-Pektine mit relativ hohen Zuckerkonzentrationen und Säuren Gele bilden, gelieren die NV-Pektine mit geringeren Zuckerkonzentrationen in Anwesenheit von polyvalenten Kationen, z. B. Kalzium-Ionen.

Neben dem Veresterungsgrad sind für die Geliereigenschaft von NV-Pektinen noch andere Faktoren maßgebend; dazu gehören das Molekulargewicht des Pektins, die Menge und Art der Begleitstoffe, z. B. die neutralen Polysaccharide, Arabin und Galactan. Eine starke Beeinflussung der Gelierfähigkeit von Pektinen wird durch Substitution in der Carboxylgruppe oder den sekundären OH-Gruppen der Polygalacturonsäure erzielt. Eine Substitution in der Carboxylgruppe kann man durch eine Ammonolyse von HV-Pektinen erzielen. Trockene HV-Pektine werden mit Ammoniakgas, flüssigem Ammoniak oder Ammoniak in alkoholischer Lösung umgesetzt und ein Teil der Methoxylgruppen durch die Amidgruppe substituiert.

Für die Herstellung von Pektinen werden üblicherweise getrocknete Apfeltrester und Rückstände aus der Verarbeitung von Zitrusfrüchten eingesetzt, vgl. W. Pilnik, P. Zwicker "PEKTINE", in: GORDIAN Vol. 70 (1970), 202, 203 rechte Spalte. Zuckerrübenschnitzel und Birnentrester eignen sich dagegen nach der bisherigen Auffassung nicht zur Pektinengewinnung, da der Gehalt dieser Pektine an Acetylgruppen sie zur Gelierung ungeeignet macht, vgl. a. a. O. Ähnliche Vorbehalte gelten gegenüber Fruchtständen von Sonnenblumen.

Die Geliereigenschaft von Pektinen wird nämlich durch eine weitere Gruppe, die Acetylgruppe, stark beeinflusst. Die Protopektine, also die in den Pflanzen vorkommenden Gesamtheiten aller Pektine, sind bei der Zuckerrübe an den sekundären Hydroxylgruppen der Polygalacturonsäure teilweise mit Essigsäure verestert. Diese Acetylgruppen behindern den Gelierungsvorgang.

Nach den derzeitigen Vorstellungen werden während der Gelierung Haftgruppen zwischen den sekundären OH-Gruppen der Polygalacturonsäure-Makromoleküle ausgebildet. Durch Einführung von Acetylgruppen werden diese Haftstellen sterisch blockiert. Obwohl die Zuckerrübenschnitzel ca. 20% Protopektin mit hohem Molekulargewicht enthalten, sind die Rübenschnitzel daher nach dem derzeitigen technischen Stand für die Gewinnung hochwertiger Pektine nicht geeignet, da das Protopektin zuviel Acetylgruppen bei einem geringen Veresterungsgrad enthält. Als zusätzliche Schwierigkeiten sind noch die starke Bindung des Protopektins in der Zelle und die stärkeren Verunreinigungen durch Ballaststoffe zu erwähnen.

Es besteht jedoch ein steigender Bedarf für NV-Pektine für die Herstellung zuckerarmer Konfitüren für Diabetiker oder kalorienarmer Nahrungsmittel. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ist die Herstel-

lung von Milchgelen, da der natürliche Kalziumgehalt der Milch eine Gelbildung mit NV-Pektinen ermöglicht. Des weiteren werden eine ganze Reihe von Spezialgelen mit NV-Pektinen hergestellt, z. B. gelierte Bouillon, Aspik, gelierte Desserts, Dessertfrüchte, Schaumspeisen und Gelee-Artikel. Für diese verschiedenen Anwendungsgebiete werden NV-Pektine mit verschiedenen Geliereigenschaften, z. B. unterschiedlichen Geliergeschwindigkeiten und Gelstärken, benötigt.

Verschiedene Versuche sind daher zum Isolieren der gewünschten Pektine aus den Rohmaterialien vorgenommen worden.

Es ist beispielsweise vorgeschlagen worden (W. Bock und D. Lange, "Zur Gewinnung von niederverestertem Pektin aus technischen Apfelpektinextrakten mit Ammoniak", in: Nahrung, Vol. 7, 1963, 71) niederveresterte Pektine aus Apfeltrockentrestern dadurch zu gewinnen, daß eine partielle Entesterung des Protopektins im flüssigkeitsarmen Zustand mit Salzsäure oder eine teilweise Verseifung der Pektinextrakte mit Ammoniak erfolgen soll. Eine Reaktion von Pektinen mit Ammoniak hat auch bereits W. A. Mitchell "Ammoniated Pectins", in: FOOD TECHNOLOGY, Vol. 4 (1950, 135) vorgeschlagen. Isoliertes trockenes Pektin wird dabei Ammoniakgas unter Druck ausgesetzt.

Einen Vorschlag zur Weiterverarbeitung von mit Ammoniak behandeltem Pektin gibt auch die US-PS 23 80 739.

Bei den bisher bekannten Verfahren müssen dazu zunächst die Pflanzenrückstände, beispielsweise die Zuckerrübenschnitzel, mit Säure aufgeschlossen und das extrahierte Pektin aus diesen Lösungen durch Zusatz polyvalenter Kationen oder durch Zusatz von Alkohol gefällt und anschließend gewaschen und getrocknet werden. Da bei höheren Temperaturen die Glycosidbindung in der Polygalacturonsäure gespalten wird, sind Aufschlußzeiten von 30 Stunden bei 40–50°C erforderlich, um die Acetylgruppen weitgehend zu entfernen. Aus den extrahierten Lösungen müssen diese Pektine mit polyvalenten Kationen, z. B. Aluminium oder Kalzium, gefällt werden. Die polyvalenten Kationen werden dann durch eine Wäsche mit Alkohol und Säure aus dem Roh-Pektin entfernt. Man erhält auf diesem Wege ein Pektin schlechter Qualität, welches z. B. mit Milch kein festes Gel bildet.

Bei einem alkalischen Aufschluß mit Natronlauge verläuft die Entacetylierung und Entmethylierung bedeutend rascher. Die Glycosidbindungen werden bei der notwendigen höheren Alkalikonzentration jedoch stark angegriffen und man erhält Pektatlösungen mit niedrigem Molekulargewicht. Diese Pektatlösungen gelieren mit Milch sehr rasch und ergeben körnige Gele, die in dieser Form meist unerwünscht sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von amidierten Pektinen aus getrockneten pflanzlichen Rückständen vorzuschlagen, das zu brauchbaren amidierten Pektinen führt und zwar auch aus pflanzlichen Rückständen wie Zuckerrübenschnitzeln, die bisher dazu nicht verwendet werden konnten.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die getrockneten pflanzlichen Rückstände zunächst mit gasförmigen Ammoniak bei Zimmertemperatur behandelt und anschließend mit Wasser oder verdünnter Natronlauge mit amidierten Pektine aus den pflanzlichen Rückständen extrahiert und durch Zusatz von Säure gefällt und weiter gereinigt werden.

Anstelle einer Behandlung von bereits extrahierten, trockenen, hochveresterten Pektinen mit Ammoniakgas

werden nunmehr die pflanzlichen Rückstände unmittelbar mit Ammoniakgas in Verbindung gebracht, wobei erst anschließend eine Extraktion stattfindet.

Diese Umkehrung der Behandlungsreihenfolge führt überraschend zur Lösung des Problems. Experimentell wurde gefunden, daß man das Protopektin beispielsweise der Zuckerrübe durch Behandlung mit gasförmigem Ammoniak direkt amidieren kann. Zuckerrübenschnitzel haben sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als besonders geeignet erwiesen.

Durch Einhaltung bestimmter Reaktionszeiten kann dabei der Amidierungsgrad und der Veresterungsgrad in gewünschter Weise eingestellt werden. Bei dieser Amidierung findet bereits eine teilweise Entacetylierung des Protopektins statt.

Da chemisch gesehen mehrere der gewünschten Vorgänge bereits gleichzeitig ablaufen, wird auch die Gesamtbehandlungszeit deutlich verkürzt.

Grundsätzlich kann das Verfahren auf alle getrockneten Rückstände von Pflanzen angewendet werden. Besonders interessant ist es jedoch bei der Verarbeitung von pflanzlichem Material, dessen Protopektin Acetylgruppen enthält, so daß es bisher für die Pektinengewinnung schlecht geeignet war.

Die Amidierung wird so durchgeführt, daß in einem mit Trockenschnitzeln gefüllten Reaktionsbehälter gasförmiges Ammoniak bei Raumtemperatur eingeleitet wird. Hierbei findet eine Ammonolyse statt, d. h. die Methoxylgruppen des Protopektins werden unter Einführung der Amidgruppe abgespalten. Aus den Acetylgruppen entsteht unter Rückbildung der sekundären Hydroxylgruppen Ammoniumacetat.

Vorteilhaft werden die Schnitzel in einem Reaktions-turm durch eine Ammoniakatmosphäre hindurchgeführt und Kontaktzeiten zwischen Schnitzel und Ammoniakgas von 30 Minuten bis 10 Stunden, je nach dem gewünschten Amidierungsgrad, eingestellt.

Dabei haben sich Kontaktzeiten insbesondere zwischen 30 und 90 Minuten als besonders geeignet herausgestellt. Die gewünschten Amidierungsprozesse sind zu diesem Zeitpunkt bereits sehr weit fortgeschritten, so daß eine weitere Behandlungszeit nicht mehr erforderlich scheint.

Bei der Amidierung werden von 100 kg Trockenschnitzeln (Zuckerrüben) 5 bis 8 kg Ammoniak aufgenommen, das allerdings nicht vollständig zur Amidierung der Pektine dient, sondern auch zu anderen Reaktionen mit weiteren Bestandteilen der Trockenschnitzel ausführt. Die amidierten Schnitzel können direkt durch Behandlung mit der 10fachen Wassermenge bei 40 bis 60°C und 4 bis 10 Stunden Reaktionszeit extrahiert werden.

Da bei dem Aufschluß in ammoniakalischer Lösung die restlichen Acetylgruppen nur langsam abgespalten werden, erwies es sich als vorteilhaft, den Aufschluß mit einer 0,05 bis 0,1%-igen Natronlauge durchzuführen.

Bei diesen geringen Natronlaugekonzentrationen werden die Acetylgruppen mit ausreichender Geschwindigkeit abgespalten, ohne daß eine nennenswerte Verseifung der Amidgruppen auftritt.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist die einfache Abtrennung des Amidpektines aus den Lösungen. Es stellte sich heraus, daß aus den konzentrierten extrahierten Lösungen durch einfaches Ansäuern auf pH 2,0 das Amidpektin ausgefällt und abgetrennt werden kann. Dieses Ergebnis war besonders bei den niedrigamidierten Pektinen mit einem Veresterungsgrad von ca. 40% nicht vorherzusehen, da die Pektine aus dem sauren

Aufschluß der Rübenschnitzel bei gleichem Veresterungsgrad mit Säure nicht fällbar sind. Nach dem Waschen mit Wasser wird die amidierte pektinige Säure in verdünnter Natronlauge bei pH 7,0 gelöst und diese Pektatlösung wird konzentriert und getrocknet.

Die nach vorliegender Erfindung aus Zuckerrübenschnitzel gewonnenen Amidpektine weisen je nach Amidierungsgrad verschiedene Gelieereigenschaften auf. Niedrigamidierter Pektine mit einem Amidierungsgrad von 10 bis 20% geben mit Milch feste homogene Gele mit einer mittleren Geliergeschwindigkeit. Bei höheren Amidierungsgraden nimmt die Empfindlichkeit gegenüber Kalzium-Ionen ab, d. h. die Gele mit Milch werden weicher. Umgekehrt nimmt die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff-Ionen mit steigendem Amidierungsgrad zu. So geben Amidpektine mit einem Amidierungsgrad von 60% bereits beim Einstellen der Pektinatlösung auf pH 4,0 feste Gele. Durch die variablen Gelieereigenschaften in Abhängigkeit vom Amidierungsgrad kann bei diesem Verfahren das Pektin dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt werden.

Bei der erfindungsgemäßen Amidierung und Extraktion des Pektins werden neben dem Pektin noch andere wasserlösliche Verunreinigungen entfernt, so daß man sehr reine Zellulose und hemizellulosehaltige Rückstände erhält. Die gewaschenen Extraktionsrückstände werden mit organischen oder anorganischen Säuren neutralisiert, getrocknet und vermahlen. Die so aufbereiteten Extraktionsrückstände können vorteilhaft als Ballast- oder Füllstoffe bei der Herstellung kalorienreduzierter Nahrungsmittel und diätetischer Produkte verwendet werden.

Bei einem Anwendungsbeispiel werden 100 g Zuckerrübentrockenschnitzel in ein Glasrohr gefüllt, welches am unteren Ende mit einer Siebplatte verschlossen ist. Zur Kontrolle des Gasstromes und zur Verhinderung des Luftaustausches wird das Glasrohr oben mit einer Waschflasche verbunden, welche 25%iges Ammoniakwasser enthält.

In das untere Ende der Säule wird ein langsamer Gasstrom von Ammoniak in einer Zeit von 4 bis 5 Minuten eingeleitet. Anschließend wird der Gasstrom abgestellt und die Trockenschnitzel werden 40 Minuten in der Ammoniakatmosphäre belassen. Die amidierten Schnitzel werden dann in 1500 ml 0,05%iger Natronlauge bei 45°C 8 Stunden aufgeschlossen, abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat und Waschwasser wird durch Zusatz von Salzsäure auf pH 7,0 eingestellt. Falls erforderlich, können durch Zusatz von Enzymen unerwünschte Begleitstoffe hydrolisiert werden.

Nach der Abtrennung ausgeflockter Verunreinigungen wird diese Lösung konzentriert. Aus der konzentrierten Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure bei pH 2,9 die amidierte pektinige Säure ausgefällt.

Durch Waschen mit Wasser unter Zusatz von Oxydationsmitteln wird diese pektinige Säure weiter gereinigt und entfärbt. Nach dem Abzentrifugieren erhält man durch Auflösen in verdünnter Natronlauge bei pH 7,0 eine Pektatlösung, welche weiter konzentriert und getrocknet wird.

Aus 100 g Trockenschnitzeln werden auf diese Weise 8 bis 10 g Amidpektin, berechnet als Polygalacturonsäure, erhalten. Eine 1%ige Lösung dieses Amidpektines ergibt mit Milch ein festes homogenes Gel.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von amidierten Pektin-

nen aus getrockneten pflanzlichen Rückständen, dadurch gekennzeichnet, daß die getrockneten pflanzlichen Rückstände zunächst mit gasförmigem Ammoniak bei Zimmertemperatur behandelt und anschließend mit Wasser oder verdünnter Natronlauge die amidierten Pektine aus den pflanzlichen Rückständen extrahiert und durch Zusatz von Säure gefällt und weiter gereinigt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als getrocknete pflanzliche Rückstände Zuckerrübenschnitzel verwendet werden.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die getrockneten pflanzlichen Rückstände in einem Reaktionsturm durch eine Ammoniakatmosphäre hindurchgeführt werden.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktzeiten zwischen den getrockneten pflanzlichen Rückständen und dem Ammoniakgas zwischen 30 Minuten und 10 Stunden liegen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktzeiten zwischen 30 und 90 Minuten liegen.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

<!--#set var="pfhead" value=" " -->

Derwent Record

 Email th

View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#) </TD> Tools: [Add to Work File](#) [Create new Work File](#)

?Derwent Title:

Prepn. of amidated pectin(s) from dried plant residues - by treatment with gaseous ammonia and extrn.

?Original Title:

DE4013765A1 Verfahren zur Herstellung von amidierten Pektinen

?Assignee:

AMINO GMBH Non-standard company

?Inventor:

STEINMETZE W; STEINMETZER W;

?Accession/

1991-326553 / 199145

Update:

?IPC Code:

A23L 1/308 ; A23C 9/15 ; A23L 1/015 ; A23L 1/30 ; C08B 37/06 ;

?Derwent

D13;

Classes:

?Manual

D03-H01J(Gelled food products, thickeners) , **D03-H01T**(Low calorie, health and dietary foods, general) , **D06-H**(Polysaccharides general)

Codes:

?Derwent

Abstract:

(DE4013765A) Amidated pectins are prepd. by (a) treating dried plant residues with gaseous NH₃ and (b) extracting the amidated pectins from the residues.

USE/Advantage - Pectins of low degree of esterification are used in prepn. of low-sugar jam for diabetics, or low-calorie foods, and also in prodn. of milk jellies. Further applications include jellied broth, aspic, jellied desserts, dessert fruits, foamed foods, and jellied goods.

Usable amidated pectins are obtd. from previously useless plant residues, e.g. residues of sugar beet. The degree of amidation and of esterification can be regulated (claimed), and reaction time is shorter. The pectin amide is easily sepd. from the solns. by acidification to pH 2.0. Water-soluble impurities are removed, and a residue contg. very pure cellulose and hemicellulose is obtd.; this can be washed, neutralised with acid, dried and ground, to give a material which can be used as ballast or filler (claimed) in prodn. of calorie reduced foods and dietetic prods. Pref., residues of sugar beet are used and the treatment with NH₃ is at room temp., by passing the dried plant residues through an atmos. of NH₃ in a reaction tower.

[Dwg.0/0](#), [Dwg.0/0](#)

?Family:

PDF Patent

Pub. Date Derwent Update Pages Language IPC Code

BEST AVAILABLE COPY

DE4013765A * 1991-10-31 199145 German A23C 9/154

Local apps.: DE1990004013765 Filed: 1990-04-28 (90DE-4013765)

☒ **DE4042405C2 =** 1993-04-15 199315 3 German A23L 1/308

Local apps.: Div ex DE04013765 (DE 4013765)

Div ex DE1990004013765 Filed: 1990-04-28 (90DE-4013765)

DE1990004042405 Filed: 1990-04-28 (90DE-4042405)

DE4013765C = 1992-02-27 199209 German A23C 9/154

Local apps.:

? INPADOC
Legal Status:

[Show legal status actions](#)

? First Claim:
Show all claims

1. Verfahren zur Herstellung von amidierten Pektinen aus getrockneten pflanzlichen Rückständen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die getrockneten pflanzlichen Rückstände zunächst mit gasförmigem Ammoniak behandelt und anschließend die amidierten Pektine aus den pflanzlichen Rückständen extrahiert werden.

? Priority Number:

Application Number	Filed	Original Title
<u>DE1990004013765</u>	1990-04-28	VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMIDIERTEN PEKTINEN AUS GETROCKNETEN PFLANZLICHEN RUECKSTAENDEN
<u>DE1990004042405</u>	1990-04-28	VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIAETETISCHEN BALLAST- ODER FUELLSTOFFEN

? Title/Terms:

PREPARATION AMIDATION PECTIN DRY PLANT RESIDUE TREAT GAS AMMONIA EXTRACT